

A10

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



03-B-060-A WO



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74530 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B23K 35/363
// 103/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03216

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. März 2001 (21.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 15 486.7 30. März 2000 (30.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH
[DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SESEKE-KOYRO, Ul-
rich [DE/DE]; Eichendorffstrasse 3 F, 30916 Isernhagen
(DE); BECKER, Andreas [DE/DE]; Martin-Ottens-Ring
7, 29331 Lachendorf (DE); FREHSE, Joachim [DE/DE];
Breithauptstr. 2, 30625 Hannover (DE).

(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL USE FOR COMPLEX FLUORIDES

(54) Bezeichnung: NEUARTIGE VERWENDUNG FÜR KOMPLEXE FLUORIDE

(57) Abstract: According to the invention, potassium fluorostannates and cesium fluorostannates can be used as fluxing agents for soldering aluminum and aluminum alloys. Even a solderless soldering is possible. Conventional fluxing agents or other fluorometal-
lates, in particular, alkali fluorozincates and/or alkali fluorosilicates can also be added to said fluorostannates. It is possible to apply
the fluxing agents according to the dry fluxing method as well as to the wet fluxing method.

(57) Zusammenfassung: Kalium- und Cesiumfluorstannate können als Flussmittel zum Löten von Aluminium und Aluminium-
legierungen verwendet werden. Es ist sogar lotfreies Löten möglich. Den genannten Fluorstannaten können auch konventionelle
Flussmittel oder andere Fluormetallate, insbesondere Alkalifluorzinkate und/oder Alkalifluorsilikate beigelegt werden. Möglich ist
das Aufbringen nach dem Trockenbefluxungsverfahren und auch nach dem Nassbefluxungsverfahren.

WO 01/74530 A1

Neuartige Verwendung für komplexe Fluoride

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Alkalifluorstannaten, insbesondere Kalium- und Cesiumfluorstannaten als Lötflußmittel oder als Bestandteil von Lötflußmitteln für Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen sowie auf neue Flußmittel, die Kalium- bzw. Cesiumfluorstannate enthalten oder daraus bestehen.

Baugruppen (beispielsweise Kühler für Automotoren oder Wärmetauscher) können durch Verlöten (Hartlöten, "brazing") aus Aluminiumteilen oder Teilen aus Aluminiumlegierungen hergestellt werden. Hierzu werden Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat verwendet. Die Oberfläche der miteinander zu verlötenden Bauteile wird mit diesem Flußmittel von oxidischen Anhaftungen befreit. Ein solches Verfahren wird im britischen Patent 1 438 955 offenbart. Die Herstellung entsprechender Flußmittel wird beispielsweise von Willenberg, US-A 4,428,920 und Kawase, US-A 4,279,605 beschrieben. Flußmittel, die Cesiumfluoraluminat sowie gegebenenfalls zusätzlich Kaliumfluoraluminat enthalten, eignen sich besonders gut zum Verlöten von Aluminiumlegierungen mit höherem Magnesiumgehalt, siehe Suzuki, US-A 4,670,067 und Shimizu, US-A 5,171,377. Anstelle eines Lotmetalls kann man dem Flußmittel auch ein Metall zusetzen, welches beim Löten mit dem Aluminium ein Eutektikum bildet. Solche Metalle sind beispielsweise Kupfer, Zink und Germanium, insbesondere auch Silicium.

Ganz und gar überflüssig kann die Verwendung von Lotmetall sein, wenn man bestimmte Metallfluorsilikate zusetzt, siehe die EP-A 810 057 und die WO 98/10887. In der letztgenannten Patentanmeldung wird offenbart, daß ein Lotmetall entbehrlich ist, wenn man ein Gemisch von Kaliumfluoraluminat und Kaliumfluorsilikat, in welchem das Kaliumfluorsilikat in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% enthalten ist, einsetzt.

Schließlich ist es bekannt, Flußmittel einzusetzen, die Alkalimetallfluorzinkate enthalten, siehe die internationale Patentanmeldung WO 99/48641. Hier bildet sich eine, die Oberfläche gegen Korrosion schützende Zinkschicht auf den Bauteilen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Palette brauchbarer Flußmittel für das Aluminiumlöten und das Löten von Aluminiumlegierungen zu vergrößern. Diese Aufgabe und weitere Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Löten von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sieht vor, daß man ein Flußmittel verwendet, welches Alkalifluorstannate, vorzugsweise Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat enthält.

Die Erfindung wird bezüglich der bevorzugten Verwendung von Kalium- und Cesiumverbindungen weiter erläutert.

Der Begriff "Kalium- und Cesiumfluorstannate" umfaßt all jene Verbindungen, die als Kationen Kalium bzw. Cesium enthalten und als Anionen Verbindungen, die aus Zinn und Fluor aufgebaut sind, und zwar sowohl des zweiwertigen Zinns als auch des vierwertigen Zinns. Der Einfachheit halber werden in der vorliegenden Erfindung auch Fluor-Zinn-Anionen des zwei-

wertigen Zinns als Fluorstannate bezeichnet. Bekannt sind beispielsweise Trifluorostannate, Pentafluorodistannate, Tetrafluorostannate, bei zweiwertigem Zinn. Bei vierwertigem Zinn kennt man beispielsweise Pentafluorstannate und Hexafluorstannate. Die negativen Ladungen werden entsprechend durch Kalium- bzw. Cesium-Kationen abgesättigt. Gewünschtenfalls kann man natürlich Gemische einsetzen, sowohl was die Art der Kationen als auch was die Art der Anionen angeht.

Die Herstellung von Fluorstannaten wird in Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Zinn C3 beschrieben. Die Herstellung der Kaliumfluorstannate und ihrer Hydrate wird auf den Seiten 42 bis 50, der Cesiumfluorstannate auf den 143 bis 145 beschreiben.

Die Verwendung der genannten Kalium- bzw. Cesiumfluorstannate bieten beim Löten eine sehr hohe Flexibilität.

Eine Ausführungsform sieht vor, daß man ohne Zusatz von Lotmetall (beispielsweise in Form einer Plattierung auf den Bauteilen oder als dem Flux pulverförmig zugesetztes Lotmetall) lötet. Hierzu kann man beispielsweise reines Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat einsetzen. Möglich ist auch der Einsatz eines Gemisches aus Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat und Kalium- und/oder Cesiumfluorsilikat. Dabei liegt der Gehalt des Fluorstannats vorteilhaft im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%.

Alternativ kann auch lotfrei gelötet werden, wenn man Flußmittelgemische einsetzt, welche Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat und bekannte Flußmittel, insbesondere auf Basis von Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat, enthalten. Auch hier kann gewünschtenfalls zusätzlich Kalium- und/oder Cesiumhexafluorsilikat enthalten sein. Sofern kein

Fluorsilikat enthalten ist, liegt der Gehalt an Fluorstannat zweckmäßig im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%. Ein Teil des Fluorstannats, beispielsweise ein Zehntel bis drei Drittel, können durch Kalium- und/oder Cesiumfluorsilikat ersetzt sein. Als Flußmittel zum lotfreien Löten sind auch Flußmittel brauchbar, die Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat zusammen mit Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthalten. Der Anteil an Fluorstannat liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%. Der Rest auf 100 Gew.-% wird dann durch das Fluorzinkat gebildet, wobei gewünschtenfalls zusätzlich auch noch Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat bzw. Kalium- und/oder Cesiumfluorsilikat enthalten sein können. Hier kann das Fluorsilikat wiederum einen Teile des Fluorstannats ersetzen; Anteil des Fluorzinkats kann durch die genannten Fluoraluminate ersetzt sein, beispielsweise ein Zehntel bis hin zu neun Zehntel.

Das lotfreie Löten hat anwendungstechnische Vorteile, da man den Arbeitsgang des Einbringens von Lot wegfallen lassen kann.

Natürlich kann man die Kalium- und/oder Cesiumfluorstannate auch auf konventionelle Weise beim Löten einsetzen. Beispielsweise kann man die Verbindungen gemischt mit Lotmetall einsetzen oder mit Lotmetall platierte Bauteile verwenden. Man kann die Stannate auch, wie in den US-Patenten 5,100,048 und 5,190,596 beschrieben, mit Metallen vermischt einsetzen, welche mit Aluminium ein Eutektikum beim Löten bilden.

Gewünschtenfalls kann man die Fluorstannate auch mit üblichen Flußmitteln vermischt einsetzen. Sie wirken dann einerseits als Flußmittel, andererseits bilden sie beim Löten

auf der Oberfläche eine Zinnschicht, die die verlöteten Bauteile gegen Korrosion schützt. Beispielsweise kann man es bekannten Flußmitteln zusetzen, die Alkalifluoraluminat, Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorsilikat und Aluminiumfluorid enthalten. Alkali bedeutet hier Kalium oder Cesium. Wird nur Wert auf die Oberflächen schützende Eigenschaft des Fluorstannats gelegt, so reicht es aus, wenn im Flußmittelgemisch 30 bis 70 Gew.-% des Fluorstannats enthalten sind. Der Gehalt kann aber auch höher liegen, bis hin zu annähernd 100 Gew.-%. Bei geringem Gehalt, z. B. bis 10 Gew.-% ist möglicherweise der Oberflächenschutz weniger ausgeprägt. Brauchbar sind auch Gemische der Fluorstannate und Aluminiumfluorid.

Das Flußmittel kann, wie vorstehend beschrieben als solches ohne Zusatz von Hilfsstoffen eingesetzt werden. Anwendungsfertige Zusammensetzungen können aber neben dem Flußmittel gewünschtenfalls Hilfsstoffe umfassen. Beispielsweise können Bindemittel, Dispergiermittel oder Wasser bzw. organische Flüssigkeiten enthalten sollen.

Das Flußmittel kann in bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden. Eine Variante ist die Trockenapplikation. Üblicherweise wird das trockene Pulver unter Ausnutzung elektrostatischer Kräfte auf die Bauteile aufgesprüht. Gemäß einer anderen Variante wird das Flußmittel in Form einer Aufschlämmung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln oder auch als Paste auf die zu verbindenden Werkstoffe aufgebracht. Diese Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Außer Wasser werden auch organische Flüssigkeiten, insbesondere Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol oder Isopropanol, oder Polyole eingesetzt. Andere organische Flüssigkeiten, die verwendet werden können,

sind Äther, z. B. Diäthylenglykolmonobutyläther, Ketone wie Aceton, Ester von einbasigen Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist beispielsweise Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich handelt es sich um Polymere, die in organischen Lösemitteln wie Aceton löslich sind, können die Flußmittel auf das Bauteil aufgebracht werden. Sie ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind beispielsweise Acrylate oder Methacrylate.

Die Löttemperatur liegt im Bereich von 270 bis 580 °C. Die ausgewählte Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Flußmittel. Entsprechend wird das Lot oder lotbildende Metall ausgewählt. Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450 °C spricht man definitionsgemäß vom Weichlöten (= "Soldering"), bei Temperatur darüber vom Hartlöten (= "Brazing"). Es gibt entsprechend niedrigschmelzende Lote und Lote, die bei mittleren oder höheren Temperaturen verwendet werden können. Zink-Aluminium-Lote beispielsweise haben einen recht niedrigen Schmelzpunkt; reines Zink-Lot wird bei 420 °C zum Löten verwendet. Andere Lote für höhere Temperaturen sind Aluminium-Silicium-Lote zur Verwendung ab 530 °C und Aluminium-Silicium-Kupfer-Lote zur Verwendung ab 575 °C. Üblicherweise lötet man bei Umgebungsdruck. Hierbei kann man das Verfahren des Flammenlötens anwenden, sowie auch das Verfahren des Ofenlötens. Insbesondere kann in Erdatmosphäre (z. B. Stickstoffatmosphäre) gelötet werden.

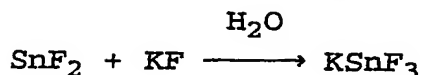
Ein weiterer Gegenstand sind die in den Ansprüchen angegebenen Flußmittel. Dabei sind Flußmittel, die im wesentlichen Partikel in einer Korngröße von 8 bis 20 µm aufweisen, sehr gut zur Trockenbefluxung beim erfindungsgemäßen Verlöten brauchbar. Die genannte Korngrößenangabe bezieht sich auf den mittleren Korndurchmesser für 50 % der Teilchen (X_{D50}), be-

stimmt durch Laserbeugung. Flußmittel, welche im wesentlichen Partikel in einem Korngrößenbereich von 3 bis 10 μm aufweisen, sind als Aufschlammung in Wasser oder organischen Flüssigkeiten besonders gut nach dem Naßbfluxungsverfahren aufbringbar. Auch bezieht sich die Korngrößenangabe wieder auf den mittleren Korndurchmesser von 50 % der Teilchen (X_{D50}). Die gewünschten Fraktionen kann man durch Zerkleinern, Kompaktieren bzw. Absieben erhalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Gemische aus Kalium- und Cesiumfluorstannat, welche ebenfalls als Flußmittel für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Flußmittel weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Sie erweitern die Palette brauchbarer Flußmittel. Bei Zusatz von Cesiumverbindungen ist das Löten von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen möglich. Die Fluorstannate können, gegebenenfalls mit zugesetztem Fluorsilikat, zum lotfreien Löten verwendet werden. Dies bringt den Vorteil der Arbeitersparnis, außerdem wird die Oberfläche der verlöteten Bauteile vergütet. Die Fluorstannate können aber auch mit konventionellen Flußmitteln vermischt oder unter Einsatz konventioneller Lote oder Lotvorstufen verwendet werden. Dabei kann man die Eigenschaften der Fluorstannate als Flußmittel, die Eigenschaften betreffend die Bildung einer verzinneten Oberfläche (Vergütung) oder auch beide Eigenschaften ausnutzen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1: Herstellung von Kaliumfluorostannat**Reaktion:****Ansatz:** 0,1 molSNF₂ (99%, Aldrich) 0,1 mol = 15,67 g

KF (min 99%, Riedel) 0,1 mol = 5,81 g

Vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) ~ 50 ml

Durchführung:

15,67 g SNF₂ wurden in einem Kunststoffbecher vorgelegt und in 35 ml VE-Wasser gelöst (die Lösung war trübe). Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. 5,81 g KF wurden in 15 ml VE-Wasser gelöst und zu der SNF₂-Lösung zudosiert. Bei der Zugabe der KF-Lösung fiel ein weißer Niederschlag aus. 1,5 h lang wurde die Lösung bei 60 °C gerührt. Nach 1,5 h wurde die Heizung ausgestellt und 1 h weitergerührt. Der Ansatz wurde abgenutscht (Weißbandfilter) und der Niederschlag trockengesaugt. Der Feststoff war weiß, metallisch glänzend und wurde 3 Tage bei 75 °C getrocknet. Es handelt sich um KSn₂F₅.

Auswaage: 8,0 g (Probenbezeichnung: AB001901)**Beispiel 2: Herstellung von Kaliumfluorostannat durch Filtratfällung**

Das Filtrat des Beispiels 1 wurde mit ungefähr 100 ml Isopronpanol versetzt, worauf eine sofortige Nachfällung eintrat. Nach 3 Tagen wurde der Niederschlag über einem Weißbandfilter abgenutscht und trockengesaugt. Der weiße, metallisch glänzende Feststoff wurde 3 Tage bei 75°C getrocknet.

Es handelt sich um ein Gemisch von KSn_2F_5 und KSnF_3 .
(Bestimmt durch Vergleich bekannter Röntgenbeugungsdaten).

Auswaage: 7,7 g (Probenbezeichnung: AB001902)

DTA (Differential Thermo Analysis):

AB001901 351,5 °C

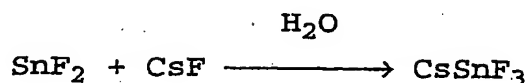
AB001902 Onset 252,2 Max/Min 266,4 °C

Beispiel 3: Löttest auf Aluminium

Winkel aus Aluminium 3003, Basisplatte aus 3003. Eine definierte Menge an Kaliumkomplex wurde mittels einiger Tropfen Isopropanol auf der Basisplatte (25 x 25 mm) verrieben, mit einem Winkel belegt (30°, 40 mm lang) und bei ca. 200 °C vorgetrocknet. Dieses Ensemble wurde dann in einem unter N_2 -Schutzgas befindlichen Laborofen einer Wärmebehandlung (200 - 605 °C) unterzogen, entsprechend dem bekannten Nocelok CAB (controlled atmosphere brazing). Ergebnisse sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Flux-Einwaage	5 g/m ²	7 g/m ²
AB001901	10 g/m ² nicht gelötet 580 °C, 6 min	10 g/m ² sehr gut gelötet 610 °C, 12 min
AB001902	nicht gelötet	10-15 g/m ² gelötet 600 °C

Beispiel 4: Herstellung von CesiumfluorostannatReaktion:Ansatz: 0,1 molSnF₂ (99%, Aldrich) 0,1 mol = 15,67 g

CsF (99,8%, Chempur) 0,1 mol = 15,19 g

(VE-Wasser) ~ 50 ml

Durchführung:

15,67 g SnF₂ wurden in einem Kunststoffbecher vorgelegt und in 35 ml VE-Wasser gelöst (die Lösung war trübe). Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. 15,19 g CsF wurden in 15 ml VE-Wasser gelöst und zu der SnF₂-Lösung zudosiert. 1,5 h lang wurde die Lösung bei 60 °C gerührt. Nach 1,5 h wurde die Heizung ausgestellt und 1 h weitergerührt (keine Fällung). Der Ansatz wurde 3 Tage in den Ofen gestellt und das VE-Wasser bei 80 °C abgedampft.

Auswaage: 30,88 g (Probenbezeichnung AB001802)Analyseergebnisse:

DTA: 533,3 °C

Beispiel 5: Löttest auf Aluminium

Winkel aus Aluminium 3003, Basisplatte aus 3003. Eine definierte Menge an Cesiumkomplex wurde mittels einiger Tropfen Isopropanol auf der Basisplatte (25 x 25 mm) verrieben, mit einem Winkel belegt (30°, 40 mm lang) und bei ca. 200 °C vortrocknet. Dieses Ensemble wurde dann in einem unter N₂-

Schutzgas befindlichen Laborofen einer Wärmebehandlung (200 - 605 °C) unterzogen, entsprechend dem bekannten Nocolok CAB (controlled atmosphere brazing). Ergebnisse (auch mit anderen Al-Legierungen) sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Versuchshnr. Flux	7 g/m ² Al 3003	5 g/m ² Al plattiert	10 g/m ² Al 6063 plattiert	15 g/m ² Al 6063 plattiert
AB001802 CsSnF ₃	15 g/m ² sehr gut gelötet 610 °C, 5 min	sehr gut gelötet, 100% 610 °C, 4 min	sehr gut gelötet, 100% 610 °C, 5 min	sehr gut gelötet, 100% 610 °C, 5 min

Al 3003: Mg-frei
Al 6063: 0,6 % Mg

Patentansprüche

1. Verfahren zum Löten von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, wobei man ein Flußmittel verwendet, welches Alkalifluorstannat, vorzugsweise Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zum lotfreien Löten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Flußmittel verwendet, welches eine effektive Menge an Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat sowie gegebenenfalls zusätzlich Kalium- und/oder Cesiumfluorsilikat enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Flußmittel verwendet, welches zusätzlich Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Flußmittel verwendet, welches zusätzlich Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Flußmittel 5 bis 100 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat, 0 bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumhexafluorsilikat, 0 bis 95 Gew.-% Kaliumfluoraluminat und/oder Cesiumfluoraluminat und 0 bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel mit einer Flächenbelegung von 2 bis 40 g/m² auf die Bauteile aufgebracht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel im wesentlichen Partikel in einem Korngrößenbereich von 8 bis 20 µm (mittlerer Korndurchmesser, X_{D50})

aufweist und gemäß dem Verfahren der Trockenbefluxung auf die zu verlötenden Bauteile aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel im wesentlichen Partikel in einem Korngrößenbereich von 3 bis 10 μm (mittlerer Korndurchmesser, X_{D50}) aufweist und als Aufschlämmung in Wasser oder organischen Flüssigkeiten gemäß dem Naßbefluxungsverfahren aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Löten im Bereich von 270 bis 580 °C durchführt.

10. Flußmittel, enthaltend oder bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumfluorstannat, 0, bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumhexafluorsilikat, 0 bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat und 0 bis 95 Gew.-% Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat.

11. Flußmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mit Aluminium eine Lotlegierung bildendes Metallpulver wie Silicium, Germanium, Zink oder Kupfer enthält.

12. Flußmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Hilfsmittel, insbesondere Bindemittel, Wasser oder organische Flüssigkeiten umfaßt.

13. Flußmittel nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Aluminiumfluorid im Bereich von 1 bis 30 Gew.-%.

14. Gemisch aus Kalium- und Cesiumfluorstannat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Inter. Application No
 PCT/EP 01/03216

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B23K35/363 //B23K103/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B23K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 03 138081 A (FURUKAWA ALUM CO LTD) 12 June 1991 (1991-06-12) page 2; table 1	1
X	JP 03 114663 A (FURUKAWA ALUM CO LTD) 15 May 1991 (1991-05-15) tables 1,3,4 -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2001

Date of mailing of the international search report

10/09/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten Application No
PCT/EP 01/03216

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20 April 1992 (1992-04-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 157041, DOKO, TAKENOBU ET AL: "Flux for vapor-phase brazing of aluminum or its alloys" XP002175959 abstract & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUMINUM CO., LTD., JAPAN) 24 April 1991 (1991-04-24)	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199123 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M23, AN 1991-167463 XP002175960 & JP 03 099771 A (FURUKAWA ALUMINIUM KK), 24 April 1991 (1991-04-24) abstract	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 093 (M-1089), 6 March 1991 (1991-03-06) & JP 02 307695 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 20 December 1990 (1990-12-20) abstract	1,4
A	WO 99 48641 A (SESEKE KOYRO ULRICH ; SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE); BECKER ANDREAS) 30 September 1999 (1999-09-30) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03138081 A	12-06-1991	NONE	
JP 03114663 A	15-05-1991	NONE	
JP 3099795 A	24-04-1991	NONE	
JP 3099771 A	24-04-1991	NONE	
JP 02307695 A	20-12-1990	NONE	
WO 9948641 A	30-09-1999	CN 1294541 T DE 19913111 A EP 1069968 A	09-05-2001 30-09-1999 24-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern des Aktenzeichen

PCT/EP 01/03216

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B23K35/363 //B23K103/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B23K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 03 138081 A (FURUKAWA ALUM CO LTD) 12. Juni 1991 (1991-06-12) Seite 2; Tabelle 1	1
X	JP 03 114663 A (FURUKAWA ALUM CO LTD) 15. Mai 1991 (1991-05-15) Tabellen 1,3,4 — -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mollet, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20. April 1992 (1992-04-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 157041, DOKO, TAKENOBU ET AL: "Flux for vapor-phase brazing of aluminum or its alloys" XP002175959 Zusammenfassung & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUMINUM CO., LTD., JAPAN) 24. April 1991 (1991-04-24)	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199123 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M23, AN 1991-167463 XP002175960 & JP 03 099771 A (FURUKAWA ALUMINIUM KK), 24. April 1991 (1991-04-24) Zusammenfassung	1
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 093 (M-1089), 6. März 1991 (1991-03-06) & JP 02 307695 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 20. Dezember 1990 (1990-12-20) Zusammenfassung	1,4
A	WO 99 48641 A (SESEKE KOYRO ULRICH ;SOLVAY FLUOR & DERIVATE (DE); BECKER ANDREAS) 30. September 1999 (1999-09-30) in der Anmeldung erwähnt	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter: 35 Aktenzeichen

PCT/EP 01/03216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 03138081 A	12-06-1991	KEINE	
JP 03114663 A	15-05-1991	KEINE	
JP 3099795 A	24-04-1991	KEINE	
JP 3099771 A	24-04-1991	KEINE	
JP 02307695 A	20-12-1990	KEINE	
WO 9948641 A	30-09-1999	CN 1294541 T DE 19913111 A EP 1069968 A	09-05-2001 30-09-1999 24-01-2001